

(12)

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-084658

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

---

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/00

G03F 7/004

---

(21)Application number : 09-248994

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 12.09.1997

(72)Inventor : KAWAMURA KOICHI  
MAEMOTO KAZUO

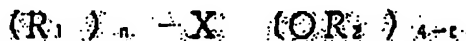
---

## (54) RADIATION SENSITIVE PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a radiation sensitive planographic printing plate developable with water or not requiring special processing, capable of direct photomechanical process from digital data by recording particularly with IR laser and excellent in printing resistance.

**SOLUTION:** This radiation sensitive planographic printing plate has a photosensitive layer contg. a reaction product of a compd. having functional groups X and Y in the same molecule and a compd. represented by the formula or a polymn. reaction product of a compd. having a functional group X and a compd. represented by the formula. The functional group X is selected from among sulfonic ester, disulfone, sulfonimido and alkoxyalkyl ester groups. The functional group Y is selected from among -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH, -NH-CO-R<sub>3</sub> and -Si(OR<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (where R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are alkyl or aryl). In the formula, R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are alkyl or aryl, X is Si, Al, Ti or Zr and (n) is an integer of 0-2.



---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 1 1 - 8 4 6 5 8

(43)公開日 平成 1 1 年 ( 1 9 9 9 ) 3 月 2 6 日

(51)Int.Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G03F 7/039			G03F 7/039	
7/00	503		7/00	503
7/004	503		7/004	503 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 2 1 頁)

(21)出願番号 特願平 9 - 2 4 8 9 9 4

(22)出願日 平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 9 月 1 2 日

(71)出願人 0 0 0 0 0 5 2 0 1

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

(72)発明者 川村 浩一

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富

士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 前本 一夫

静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富

士写真フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 中島 淳 (外 4 名)

(54)【発明の名称】 輻射線感受性平版印刷版

(57)【要約】

【課題】 水現像可能、或いは特別な処理を必要としない、特に赤外線レーザにて記録することによりデジタルデータから直接製版可能な、耐刷性に優れた輻射線感受性平版印刷版を提供すること。

【解決手段】 ①官能基 X と Y とを同一分子内に有する化合物と下記式 ( 1 ) で表される化合物との反応生成物、又は②官能基 X を有する化合物及び下記式 ( 1 ) で表される化合物の重合反応物、を含有する感光層を有する輻射線感受性平版印刷版。 ( ・官能基 X : スルホン酸エステル、ジスルホン基、スルホンイミド基又はアルコキシアルキルエステル基から選ばれる基。・官能基 Y : -OH、-NH<sub>2</sub>、-COOH、-NH-CO-R<sub>1</sub>、-Si (OR<sub>2</sub>)<sub>n</sub>、【式中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> はアルキル基又はアリール基】から選ばれる基。・式 ( 1 ) : (R<sub>3</sub>)<sub>n</sub>、-X- (OR<sub>4</sub>)<sub>n</sub>。【式中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> はアルキル基又はアリール基、X は Si、Al、Ti 又は Zr、n は 0 ~ 2 の整数】 )

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スルホン酸エステル、ジスルホン基、スルホンイミド基またはアルコキシアルキルエステル基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基、および、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-COOH$ 、 $-NH-CO-R_1$ 、 $-Si$

$(OR_2)$ 、〔式中  $R_1$  および  $R_2$  はアルキル基またはアリール基を表し、これら官能基を有する化合物中に  $R_1$  および  $R_2$  の双方が存在する場合には、これらは同じであっても異なってもよい。〕から選ばれる少なくとも 1 つの官能基、を同一分子内に有する化合物と、下記一般式 (1) で表される加水分解重合性化合物との反応生成物を含有する感光層を有することを特徴とする輻射線感応性平版印刷版。

## ・一般式 (1)

$$(R_1)_n - X - (OR_2)_m \dots$$

式中、 $R_1$  および  $R_2$  は同一であっても異なってもよく、アルキル基またはアリール基を表し、 $X$  は  $Si$ 、 $Al$ 、 $Ti$  または  $Zr$  を表し、 $n$  は 0 ~ 2 の整数を表す。

【請求項 2】 スルホン酸エステル、ジスルホン基、スルホンイミド基またはアルコキシアルキルエステル基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を有する化合物と、下記一般式 (1) で表される加水分解重合性化合物の加水分解重合反応物と、を含有する感光層を有することを特徴とする輻射線感応性平版印刷版。

## ・一般式 (1)

$$(R_1)_n - X - (OR_2)_m \dots$$

式中、 $R_1$  および  $R_2$  は同一であっても異なってもよく、アルキル基またはアリール基を表し、 $X$  は  $Si$ 、 $Al$ 、 $Ti$  または  $Zr$  を表し、 $n$  は 0 ~ 2 の整数を表す。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポジ型の平版印刷用原版として用いることができる輻射線感応性平版印刷版に関する。その中でも、デジタル信号に基づいて可視光もしくは赤外線などの各種のレーザを操作することにより直接製版可能であり、且つ水現像可能あるいは現像することなしにそのまま印刷機に装着し、印刷することができる輻射線感応性平版印刷版に関し、特に無処理印刷版製造に適した輻射線感応性の平版印刷版に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、PS 版による印刷版の製造には、露光工程の後に、支持体表面の上に設けられた感光層を画像状に除去するための湿式による現像工程や現像処理された印刷版を水洗水で水洗したり、界面活性剤を含有するリンス液、アラビアガム、澱粉誘導体を含む不感脂化液で処理する後処理工程が含まれる。

【0003】一方近年の製版、印刷業界では現像液がアルカリ性であるため環境問題が生じてきている。また

製版作業の合理化が進められており、上記のような複雑な湿式現像処理を必要とせず、露光後にそのまま印刷に使用できる印刷版用原版が望まれている。

【0004】画像露光後に現像処理を必要としない印刷版用原版については、例えば、US 5, 258, 263 号に、露光領域で硬化または不溶化が促進される感光性親水層と感光性疎水層とを支持体上に積層した平版印刷プレートが開示されている。しかし、このプレートは 2 層構成のため上層と下層との接着力が問題となり、多くの印刷物を刷ることができない。

【0005】また画像形成後、湿式現像処理を必要としない平版印刷版として、シリコン層と、その下層にレーザ感熱層を設けた版材が US 5, 353, 705 号、US 5, 379, 698 号に開示されている。これらは湿式現像は必要としないが、レーザアブレーションによるシリコン層の除去を完結させるための、こすりや特殊なローラーによる処理が必要となり、処理が煩雑になる欠点を持つ。

【0006】ポリオレフィン類をスルホン化したフィルムを版材として用い、熱書き込みによって、表面の親水性を変化させることにより、現像処理を必要としない版材を形成することが、特開平 5 - 77574 号、特開平 4 - 125189 号、US 5, 187, 047 号および特開昭 62 - 195646 号等に記載されている。このシステムでは、熱書き込みにより、感材表面のスルホン基を脱スルホンさせ画像形成しており、現像処理は不要になるが、書き込み時に有害なガスを発生させる欠点を有する。

【0007】US 5, 102, 771 号、US 5, 225, 316 号には酸感受性基を銅鎖にもつポリマーと光酸発生剤を組み合わせた感材が開示されており、無現像システムが提案されている。この版材は発生する酸がカルボン酸であるために、親水性の程度が低くなり汚れやすく、版材の耐久性や印刷画像の鮮明さに劣る欠点を持つ。特開平 4 - 121748 号にはスルホン酸エステル基を銅鎖にもつポリマーと酸発生剤と染料とを組み合わせた感材が開示されているが、このシステムもアルカリの現像液を用いて現像しており、水現像もしくは無現像システムに関しては全く提案されてはいなかった。

【0008】ポジ型無処理平版印刷用版材の製造に適した輻射線感応性の画像形成材料としては、特開平 7 - 186562 号公報に記載されたものが公知であり、また、本発明者らによる特開平 9 - 26878 号や特開平 9 - 26877 号にも記載されている。これら公報および明細書中には、特定のカルボン酸エステル、もしくはスルホン酸エステル構造からなる加熱もしくは酸の作用により疎水性から親水性に変化し得る官能基と、トリメトキシシリル基からなる加水分解重合性化合物と反応し得る官能基と、を有する化合物が記載されている。これらの化合物を用いると、露光後現像処理なしでも印刷可

能であり、満足できる印刷物を得ることができるが、さらに耐刷性を向上させることが望まれていた。

【 0 0 0 9 】

【 発明が解決しようとする課題 】 従って、本発明の目的は、水現像可能な、あるいは画像書き込み後、湿式現像処理やこすり等の特別な処理を必要としない輻射線感応性平版印刷版を提供することである。特に、赤外線を放射する固体レーザまたは半導体レーザ等を用いて記録することにより、デジタルデータから直接製版可能である輻射線感応性平版印刷版を提供することである。また、本発明の他の目的は、耐刷性に優れたポジ型の輻射線感応性平版印刷版を提供することである。

【 0 0 1 0 】

【 課題を解決するための手段 】 上記目的は、以下の本発明により達成される。即ち、第 1 の本発明は、スルホン酸エステル、ジスルホン基、スルホンイミド基またはアルコキシアルキルエステル基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基、および、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-COOH$ 、 $-NH-CO-R_1$ 、 $-Si(OR_1)_n$ 、【 式中  $R_1$ 、および  $R_2$  はアルキル基またはアリール基を表し、これら官能基を有する化合物中に  $R_1$ 、および  $R_2$  の双方が存在する場合には、これらは同じであっても異なってもよい。】から選ばれる少なくとも 1 つの官能基、を同一分子内に有する化合物と、下記一般式 ( 1 ) で表される加水分解重合性化合物との反応生成物を含有する感光層を有することを特徴とする輻射線感応性平版印刷版である。

・一般式 ( 1 )

$(R_1)_n - X - (OR_2)_m$ 、

式中、 $R_1$ 、および  $R_2$  は同一であっても異なってもよく、アルキル基またはアリール基を表し、 $X$  は  $Si$ 、 $Al$ 、 $Ti$  または  $Zr$  を表し、 $n$  は 0 ~ 2 の整数を表す。

【 0 0 1 1 】 第 1 の本発明の輻射線感応性平版印刷版によれば、「上記一般式 ( 1 ) で表される加水分解重合性化合物」は、加水分解重合して無機酸化物のマトリックスを塗布膜中に形成すると共に、「スルホン酸エステル、ジスルホン基、スルホンイミド基またはアルコキシアルキルエステル基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基、および、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-COOH$ 、 $-NH-CO-R_1$ 、 $-Si(OR_1)_n$ 、【 式中  $R_1$ 、および  $R_2$  はアルキル基またはアリール基を表し、これら官能基を有する化合物中に  $R_1$ 、および  $R_2$  の双方が存在する場合には、これらは同じであっても異なってもよい。】から選ばれる少なくとも 1 つの官能基、を同一分子内に有する化合物」(以下、「化合物 A」という場合がある。)の後者の官能基と反応し、有機無機複合体(反応生成物)を形成し、架橋構造が密となり、全体として膜強度が向上する。第 1 の本発明の輻射線感応性平版印刷版は、所定の加熱手段による熱、あるいは所定の酸発生

手段による酸により、化合物 A が画像様に親水性となり、画像形成後現像処理することなく印刷可能であり、満足できる印刷物を得ることができると共に、耐刷性にも優れたものとなる。

【 0 0 1 2 】 また、第 2 の本発明は、スルホン酸エステル、ジスルホン基、スルホンイミド基またはアルコキシアルキルエステル基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を有する化合物と、下記一般式 ( 1 ) で表される加水分解重合性化合物の加水分解重合反応物と、を含有する感光層を有することを特徴とする輻射線感応性平版印刷版である。

・一般式 ( 1 )

$(R_1)_n - X - (OR_2)_m$ 、

式中、 $R_1$ 、および  $R_2$  は同一であっても異なってもよく、アルキル基またはアリール基を表し、 $X$  は  $Si$ 、 $Al$ 、 $Ti$  または  $Zr$  を表し、 $n$  は 0 ~ 2 の整数を表す。

【 0 0 1 3 】 第 2 の本発明の輻射線感応性平版印刷版によれば、「上記一般式 ( 1 ) で表される加水分解重合性化合物」は、加水分解重合して無機酸化物のマトリックス(加水分解重合反応物)を塗布膜中に形成し、「スルホン酸エステル、ジスルホン基、スルホンイミド基またはアルコキシアルキルエステル基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基を有する化合物」(以下、「化合物 B」という場合がある。)が前記マトリックス中に取り込まれ、分散した状態となり、全体として膜強度が向上する。第 2 の本発明の輻射線感応性平版印刷版は、所定の加熱手段による熱、あるいは所定の酸発生手段による酸により、「化合物 B」が画像様に親水性となり、画像形成後現像処理することなく印刷可能であり、満足できる印刷物を得ることができると共に、耐刷性にも優れたものとなる。

【 0 0 1 4 】 本発明(以下、単に「本発明」というときは、第 1 の本発明および第 2 の本発明の双方を指す。)の輻射線感応性平版印刷版は、そのまま感光記録が可能のほか、光熱変換材料(赤外線吸収剤)と組み合わせる赤外線レーザー感応性感熱ポジ型無処理平版印刷用原版として用いることができる。また、紫外光域から可視光域に感光する酸発生剤と組み合わせる紫外光域-可視光域感応性感熱ポジ型無処理平版印刷用原版として用いることができる。

【 0 0 1 5 】

【 発明の実施の形態 】 以下、本発明を詳細に説明する。

【 化合物 A 】 第 1 の本発明に用いられる化合物 A について説明する。化合物 A とは、スルホン酸エステル、ジスルホン基、スルホンイミド基またはアルコキシアルキルエステル基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基、および、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-COOH$ 、 $-NH-CO-R_1$ 、 $-Si(OR_1)_n$ 、【 式中  $R_1$ 、および  $R_2$  はアルキル基またはアリール基を表し、これら官能基を有する化

合物中にR、およびR'の双方が存在する場合には、これらは同じであっても異なってもよい。]から選ばれる少なくとも1つの官能基、を同一分子内に有する化合物である。まず、化合物A中のスルホン酸エステル、ジスルホン基、スルホンイミド基またはアルコキシアルキルエステル基から選ばれる少なくとも1つの官能基(以下、「官能基X」という場合がある。)の具体例について詳細に説明する。

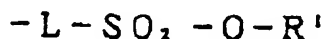
【0016】スルホン酸エステル基は下記一般式

(2)、ジスルホン基は下記一般式(3)、およびスルホンイミド基は下記一般式(4)で表すことができる。

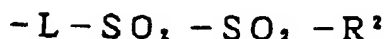
【0017】

【化1】

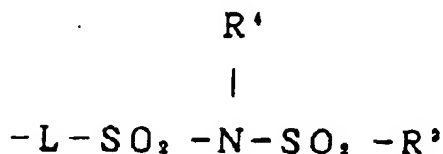
一般式(2)



一般式(3)



一般式(4)



【0018】式中、Lは一般式(2)、(3)又は(4)で示される官能基をポリマー骨格に連結するのに必要な多価の非金属原子から成る有機基を表し、R<sup>1</sup>は置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換アルキル基又は環状イミド基を示し、R<sup>2</sup>は置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換アルキル基を示し、R<sup>3</sup>は置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換アルキル基又は-SO<sub>2</sub>-R<sup>1</sup>を示し、R<sup>4</sup>は置換若しくは無置換のアリール基又は置換若しくは無置換アルキル基を示す。

【0019】R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>がアリール基若しくは置換アリール基を表わすとき、アリール基には炭素環式アリール基と複素環式(ヘテロ)アリール基が含まれる。炭素環式アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アン

トラセニル基、ビレニル基等の炭素数6から19のものが用いられる。また、複素環式アリール基としては、ピリジル基、フリル基、その他ベンゼン環が縮環したキノリル基、ベンゾフリル基、チオキサントニル基、カルバゾール基等の炭素数3~20、ヘテロ原子数1~5を含むものが用いられる。R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>がアルキル基若しくは置換アルキル基を表わすとき、当該アルキル基としてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1から25までのものが用いられる。

【0020】R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>が置換アリール基、置換ヘテロアリール基、置換アルキル基であるとき、置換基としてはメトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~10までのアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基のようなハロゲン置換されたアルキル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブチルオキシカルボニル基、p-クロロフェニルオキシカルボニル基等の炭素数2から15までのアルコキシカルボニル基若しくはアリールオキシカルボニル基；水酸基；アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p-ジフェニルアミノベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；t-ブチルオキシカルボニルオキシ基等のカルボネート基；t-ブチルオキシカルボニルメチルオキシ基、2-ピラニルオキシ基等のエーテル基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、モルフォリノ基、アセチルアミノ基等の置換、非置換のアミノ基；メチルチオ基、フェニルチオ基等のチオエーテル基；ビニル基、スチリル基等のアルケニル基；ニトロ基；シアノ基；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基；フェニル基、ナフチル基のようなアリール基；ピリジル基のようなヘテロアリール基等を挙げることができる。またR<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>が置換アリール基、置換ヘテロアリール基であるとき、置換基として前述の他にもメチル基、エチル基等のアルキル基を用いることができる。

【0021】R<sup>1</sup>が環状イミド基を表すとき、環状イミドとしては、琥珀酸イミド、フタル酸イミド、シクロヘキサジカルボン酸イミド、ノルボルネンジカルボン酸イミド等の炭素原子4~20までのものを用いることができる。

【0022】上記のうちR<sup>1</sup>として特に好ましいものは、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で置換されたアリール基、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で置換されたアルキル基、2級若しくは3級の分岐状のアルキル基、環状アルキル基及び環状イミドである。また、上記のうちR<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>として特に好ましいものは、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で置換されたアリール基、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で置換されたアルキル基、及び2級若しくは3級の分岐状のアルキル基である。

7

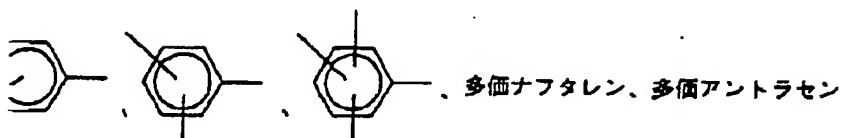
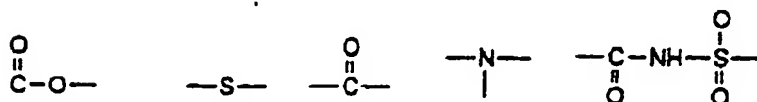
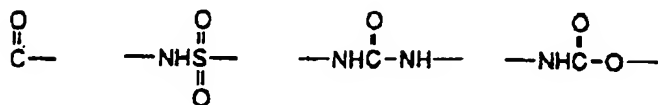
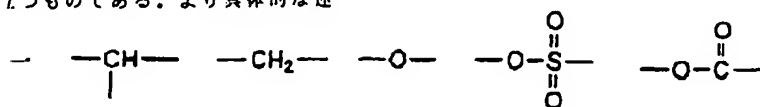
8

1 非金属原子からなる多価の連  
2 炭素原子、0 個から 1 0  
3 炭素原子、1  
4 炭素原子、及び 0 個から 2 0 個ま  
5 つものである。より具体的な連

結基としては下記の構造単位が組み合わさって構成され  
るものを挙げるができる。

[ 0 0 2 4 ]

[ 化 2 ]



4 基が置換基を有する場合、置換  
5 基等の炭素数 1 から 2 0 ま  
6 基、ナフチル基等の炭素数 6  
7 基、水酸基、カルボキシ基、  
8 スルホニルアミド基、アセトキ  
9 から 6 までのアシルオキシ基、メ  
0 のような炭素数 1 から 6 までのア  
1 基のようなハロゲン原子、メトキ  
2 キシカルボニル基、シクロヘキシ  
3 基のような炭素数 2 から 7 までのア  
4 シアノ基、1-ブチルカーボネ  
5 テル基等を用いることができる。  
6 シアルキルエステル基は、下記一  
7 ができる。

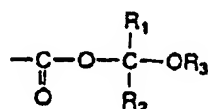
8 および R' の内の 2 つが結合して間を形成してもよ  
9 い。特に、R' および R' が結合して 5 または 6 員環を  
0 形成することが好ましい。

【 0 0 2 9 】 第 1 の本発明においては、官能基 X として  
以上の一般式 ( 2 ) ~ ( 5 ) で表されるものが挙げられ  
るが、特に好ましくは一般式 ( 2 ) で表されるスルホン  
酸エステル基である。

【 0 0 3 0 】 第 1 の本発明における化合物 A の合成に好  
適に使用される、一般式 ( 2 ) ~ ( 5 ) で表される官能  
基を有するモノマーの具体例を以下に示す。

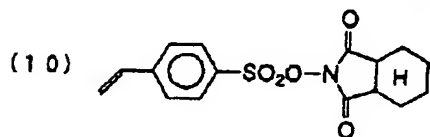
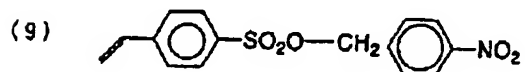
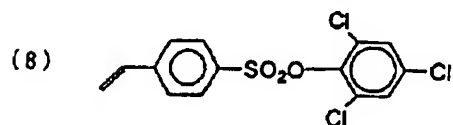
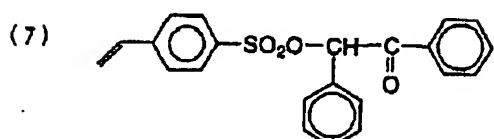
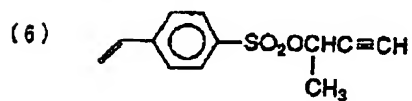
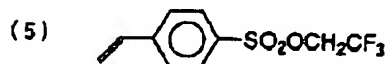
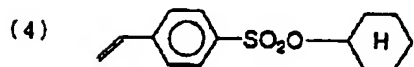
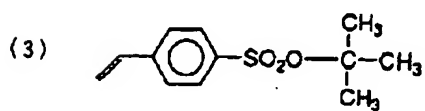
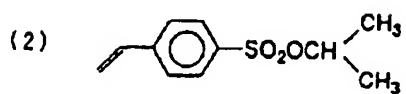
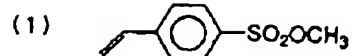
[ 0 0 3 1 ]

[ 化 4 ]



は水素原子を表し、R' は水素原  
以下のアルキル基を表し、R' は  
アルキル基を表す。また、R'、R 50

9

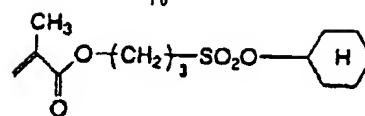


[ 0 0 3 2 ]

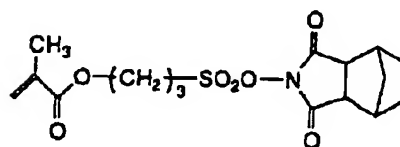
[ 化 5 ]

10

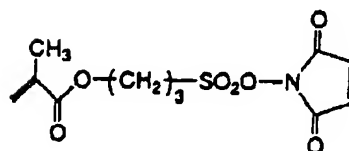
( 1 1 )



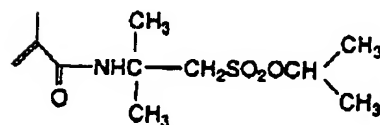
( 1 2 )



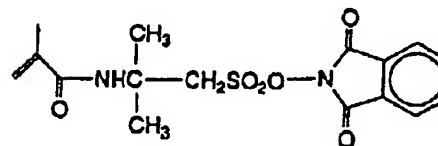
( 1 3 )



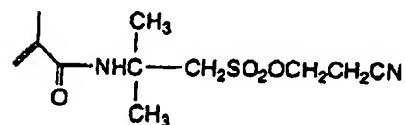
( 1 4 )



( 1 5 )

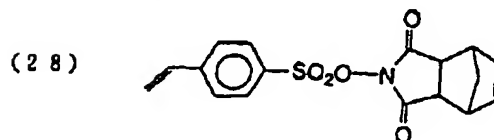
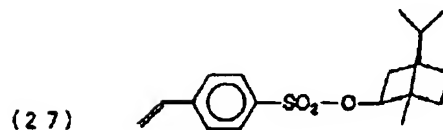
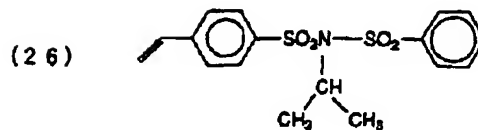
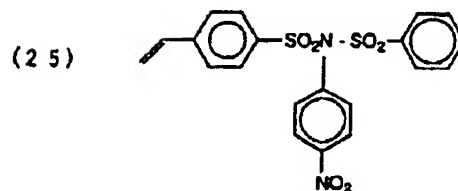
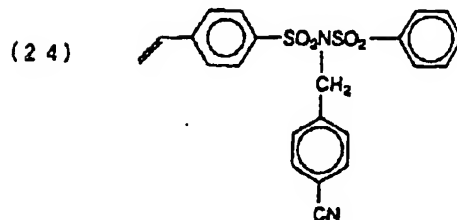
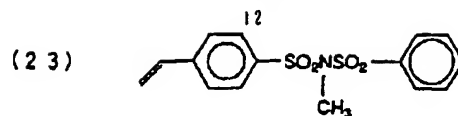
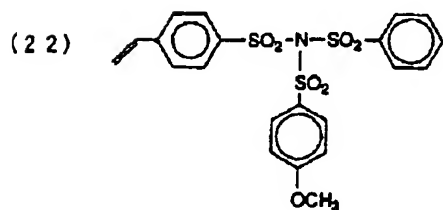
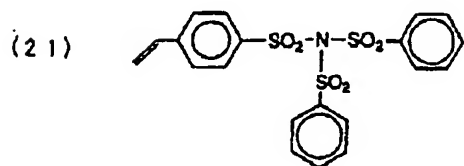
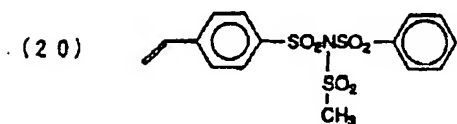
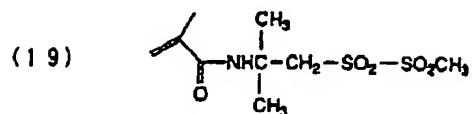
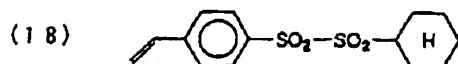
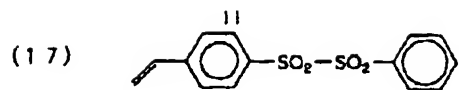


( 1 6 )



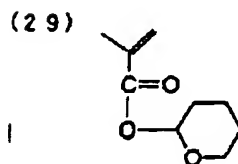
[ 0 0 3 3 ]

[ 化 6 ]



[ 0 0 3 5 ]

[ 化 8 ]



[ 0 0 3 6 ] 官能基 X は、化合物 A を加熱もしくは酸の作用により疎水性から親水性へ変える働きを有するものである。特に、官能基 X は、化合物 A の空中水滴接触角を 15° 以上低下させるものであることが好ましい。即ち、化合物 A としては、空中における水滴の接触角が、加熱もしくは酸の作用により 15° 以上低下して、当初は疎水性であったものが親水性になるようなものであることが好ましい。さらに、化合物 A としては、この空中水滴接触角が、40° 以上低下する化合物であることが好ましい。また、化合物 A としては、具体的には空中水



滴接触角が、当初  $60^\circ$  以上であったものが、加熱もしくは酸的作用により  $20^\circ$  以下まで低下する化合物であることが好ましい。

【0037】次に、化合物A中の  $-OH$ 、 $-NH$ 、 $-COOH$ 、 $-NH-CO-R$ 、 $-Si(OR)$ 、

、〔式中R、およびR'はアルキル基またはアリール基を表し、これら官能基を有する化合物中にR、およびR'の双方が存在する場合には、これらは同じであっても異なってもよい。〕から選ばれる少なくとも1つの官能基（以下、「官能基Y」という場合がある。）の具体例について詳細に説明する。官能基Yが  $-NH-CO-R$ 、および/または  $-Si(OR)$ 、であるとき、R、およびR'としては、好ましくは、炭素数1~10のアルキル基または炭素数6~20のアリール基であり、これらはクロル等のハロゲン、メトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基等により置換されていてもよい。 $-NH-CO-R$ の具体例としては、 $-NH-CO-CH_3$ 、 $-NH-CO-C_6H_5$ 、等を挙げることができる。また、 $-Si(OR)$ の具体例としては、 $-Si(OCH_3)$ 、 $-Si(OC_6H_5)$ 、等を挙げることができる。

【0038】第1の本発明に用いられる化合物Aとしては、好ましくは一般式(2)~(5)で表される官能基を有するモノマーの内、少なくともいずれか一つと、前述の官能基Yを有するモノマーとをラジカル重合することにより得られる高分子化合物を使用する。このような化合物Aとして、一般式(2)~(5)で表される官能基を有するモノマーの内一種のみと、前述の官能基Bを有するモノマーの内一種のみと、を用いた共重合体を使用してもよいが、両モノマーとも、あるいはどちらか一方のモノマーについて、2種以上を用いた共重合体やこれらのモノマーと他のモノマーとの共重合体を使用してもよい。

【0039】他のモノマーとしては、グリシジルメタクリレート、N-メチロールメタクリルアミド、2-イソシアネートエチルアクリレート等の架橋反応性を有するモノマーが好ましい。また、共重合体に用いられる他のモノマーとして、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイン酸イミド等の公知のモノマーも挙げられる。

【0040】アクリル酸エステル類の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、(n-又はi-)プロピルアクリレート、(n-、i-、sec-又はt-)ブチルアクリレート、アミルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、クロロエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、シクロヘキシル

アクリレート、アリルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、クロロベンジルアクリレート、ヒドロキシベンジルアクリレート、ヒドロキシフェネチルアクリレート、ジヒドロキシフェネチルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレート、クロロフェニルアクリレート、スルファモイルフェニルアクリレート、2-(ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)エチルアクリレート等が挙げられる。

【0041】メタクリル酸エステル類の具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、(n-又はi-)プロピルメタクリレート、(n-、i-、sec-又はt-)ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メトキシベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、ヒドロキシベンジルメタクリレート、ヒドロキシフェネチルメタクリレート、ジヒドロキシフェネチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クロロフェニルメタクリレート、スルファモイルフェニルメタクリレート、2-(ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)エチルメタクリレート等が挙げられる。

【0042】アクリルアミド類の具体例としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-トリルアクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(スルファモイルフェニル)アクリルアミド、N-(フェニルスルホニル)アクリルアミド、N-(トリルスルホニル)アクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド等が挙げられる。

【0043】メタクリルアミド類の具体例としては、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N-トリルメタクリル

15

アミド、N-(ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(スルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-(フェニルスルホニル)メタクリルアミド、N-(トリルスルホニル)メタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等が挙げられる。

【0044】ビニルエステル類の具体例としては、ビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルベンゾエート等が挙げられる。

【0045】スチレン類の具体例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、プロピルスチレン、シクロヘキシルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、ジメトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、カルボキシスチレン等が挙げられる。

【0046】これらの他のモノマーのうち特に好適に使用されるのは、炭素数20以下のアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類、アクリル酸、メタクリル酸、及びアクリロニトリルである。

【0047】共重合体の合成に使用される一般式(2)~(5)で表される官能基を有するモノマーと、官能基Yを有するモノマーと、の混合割合としては、重量比で10:90~99:1とすることが好ましく、30:70~97:3とすることがより好ましい。また、他のモノマーとの共重合体とする場合には、共重合体の合成に使用される一般式(2)~(5)で表される官能基を有するモノマーおよび官能基Yを有するモノマーの合計に対する他のモノマーの割合は、5~99重量%であることが好ましく、さらに好ましくは10~95重量%である。

【0048】以下に、第1の本発明に用いられる化合物Aの具体例を示す。なお、化学式中カッコの右下の数値は共重合割合を示す。

【0049】

【化9】

10

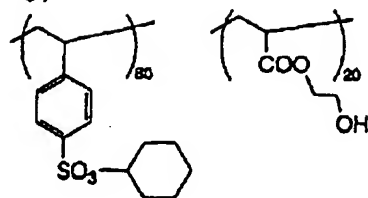
20

30

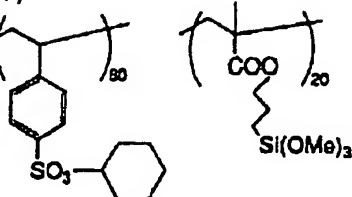
40

16

(1-3)



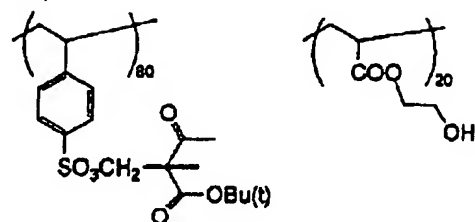
(1-4)



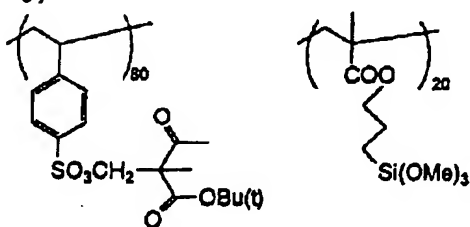
【0050】

【化10】

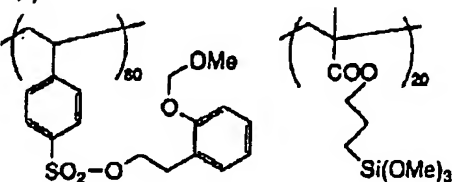
(1-5)



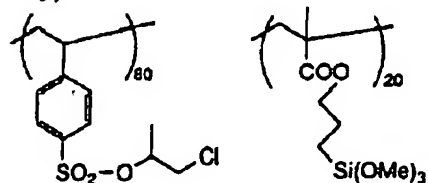
(1-6)



(1-7)



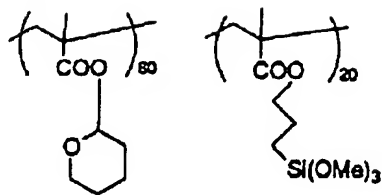
(1-8)



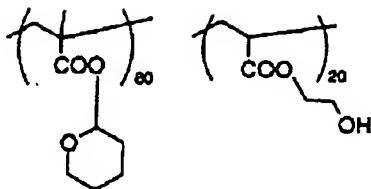
【0051】

50 【化11】

( 1-9 )



( 1-10 )



【 0 0 5 2 】〔加水分解重合性化合物〕本発明において用いられる加水分解重合性化合物は、下記一般式 ( 1 ) で表される化合物である。

・一般式 ( 1 )

( R<sub>1</sub> )<sub>n</sub> - X - ( O R<sub>2</sub> )<sub>m</sub> ...

式中、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は同一であっても異なってもよく、アルキル基またはアリール基を表し、X は S i、A l、T i または Z r を表し、n は 0 ~ 2 の整数を表す。R<sub>1</sub> または R<sub>2</sub> がアルキル基を表す場合に、炭素数としては好ましくは 1 ~ 4 である。また、アルキル基またはアリール基は置換基を有していてもよい。なお、この化合物は低分子化合物であり分子量 1000 以下であることが好ましい。

【 0 0 5 3 】加水分解重合性化合物中にアルミニウムを含むものとしては、例えば、トリメトキシアルミニート、トリエトキシアルミニート、トリプロポキシアルミニート、テトラエトキシアルミニート等を挙げることができる。チタンを含むものとしては、例えば、トリメトキシチタネート、テトラメトキシチタネート、トリエトキシチタネート、テトラエトキシチタネート、テトラプロポキシチタネート、クロロトリメトキシチタネート、クロロトリエトキシチタネート、エチルトリメトキシチタネート、メチルトリエトキシチタネート、エチルトリエトキシチタネート、ジエチルジエトキシチタネート、フェニルトリメトキシチタネート、フェニルトリエトキシチタネート等を挙げることができる。ジルコニウムを含むものとしては、例えば、前記チタンを含むものに対応するジルコネートを挙げることができる。

【 0 0 5 4 】加水分解重合性化合物中にケイ素を含むものとしては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラ

ン、プロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等を挙げることができる。これらの内特に好ましいものとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等を挙げることができる。

【 0 0 5 5 】加水分解重合性化合物は、1 種のみを使用しても、2 種以上を併用してもよい。また部分的に加水分解後、脱水縮合していてもよい。なお、生成物の物性を調整するために、必要に応じてトリアルキルモノアルコキシシランを添加することができる。加水分解重合性化合物は、本発明の画像形成材料中で無機相を構成する化合物であるが、平版印刷用原版の基板に塗布する前の画像形成材料の溶液の状態における保存安定性を高めるために、該加水分解重合性化合物が部分加水分解重合した無機重合体の活性金属水酸基、例えば、シラノール基 ( S i - O H ) を保護することが有効である。シラノール基の保護は、1-ブタノール、1-プロピルアルコール等の高級アルコールでシラノール基をエステル化 ( S i - O R ) することにより達成することができる。具体的には無機相に前記高級アルコールを添加することにより実施することができる。このとき無機相の性質により、例えば、無機相を加熱して脱離した水を除去する等の手段により無機相を脱水することにより保存安定性をさらに向上させることができる。該加水分解重合の触媒となり得る酸または塩基、例えば塩酸、アンモニア等が無機相中に存在する場合には、これらの濃度を下げるとも一般的に有効である。これらは無機相を酸または塩基により中和することにより容易に実施することができる。

【 0 0 5 6 】第 1 の本発明において、上記加水分解重合性化合物は放射線感応性平版印刷版の感光層全固形分に対し、3 ~ 95 重量% の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは 10 ~ 80 重量% の範囲である。一方、第 2 の本発明において、上記加水分解重合性化合物は放射線感応性平版印刷版の感光層全固形分に対し、5 ~ 95 重量% の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは 20 ~ 80 重量% の範囲である。

【 0 0 5 7 】〔化合物 B〕第 2 の本発明に用いられる化

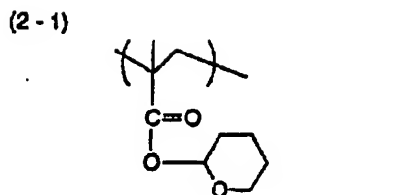
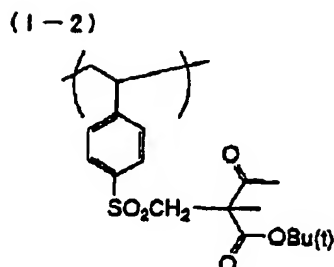
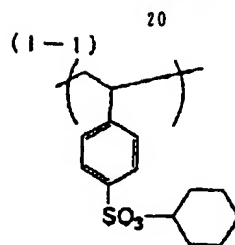
化合物 B について説明する。化合物 B とは、「スルホン酸エステル、ジスルホン基、スルホンイミド基またはアルコキシアルキルエステル基から選ばれる少なくとも 1 つの官能基」、即ち、前記第 1 の本発明に用いられる化合物 A における官能基 X (第 2 の本発明においても同様に単に「官能基 X」という。)、を有する化合物である。化合物 B におけるこの官能基 X は、上記化合物 A において説明したものと同様のものである。また、官能基 X は、化合物 B を加熱もしくは酸の作用により疎水性から親水性へ変える働きを有するものであることも化合物 A の場合と同様であり、空中水滴接触角に関する考え方も同様である。

【0058】このような化合物 B としては、好ましくは、前記一般式 (2) ~ (5) で表される官能基を有するモノマーの内、少なくともいずれか一つをラジカル重合することにより得られる高分子化合物を使用する。かかる高分子化合物として、一般式 (2) ~ (5) で表される官能基を有するモノマーの内一種のみを用いた単重合体を使用してもよいが、2 種以上を用いた共重合体やこれらのモノマーと他のモノマーとの共重合体を使用してもよい。他のモノマーとしては、前記第 1 の本発明に用いられる化合物 A において説明したものと同様である。共重合体の合成に使用される一般式 (2) ~ (5) で表される官能基を有するモノマーの割合は、モノマー全体に対して 5 ~ 99 重量%であることが好ましく、さらに好ましくは 10 ~ 95 重量%である。

【0059】以下に、第 2 の本発明に用いられる化合物 B の具体例を示す。

【0060】

【化 12】



【0061】【酸発生手段】本発明の放射線感応性平版印刷版において、画像様に酸を発生させて前記化合物 A もしくは化合物 B を反応させるには、酸発生手段として酸発生剤を添加することが望ましい。但し、前記化合物 A もしくは化合物 B はそれ自身熱により酸を発生し、酸発生剤としての機能を発揮することもあり、かかる場合には特に他の酸発生剤を併用しなくても画像を形成することができるため、酸発生剤は必須ではない。本発明においては、酸発生剤として、光または熱の作用により酸を発生させる公知の化合物を選択して用いることができる。

【0062】たとえば S.I.Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974), T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第 4, 069, 055 号、同 4, 069, 056 号、特開平 3-140, 140 号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984), C.S.Wen et al, Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第 4, 069, 055 号、同 4, 069, 056 号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第 104, 143 号、米国特許第 339, 049 号、同第 410, 201 号、特開平 2-150, 848 号、特開平 2-296, 514 号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J., 17, 73 (1985)、J.V.Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W.R.Wall et al, J. Polymer Sci., Pol

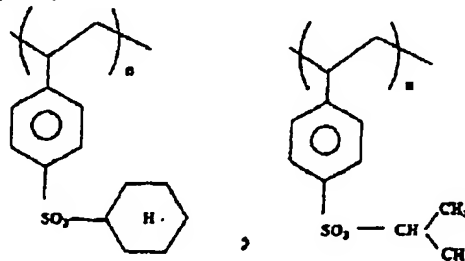
ymcr Chem. Ed., 22, 1789 (1984), J. V. Crivello et al. Polymer Bull., 14, 279 (1985), J. V. Crivello et al. Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981), J. V. Crivello et al. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979), 欧州特許第 3 7 0, 6 9 3 号, 米国特許 3, 9 0 2, 1 1 4 号, 欧州特許第 2 3 3, 5 6 7 号, 同 2 9 7, 4 4 3 号, 同 2 9 7, 4 4 2 号, 米国特許第 4, 9 3 3, 3 7 7 号, 同 4 1 0, 2 0 1 号, 同 3 3 9, 0 4 9 号, 同 4, 7 6 0, 0 1 3 号, 同 4, 7 3 4, 4 4 4 号, 同 2, 8 3 3, 8 2 7 号, 独国特許第 2, 9 0 4, 6 2 6 号, 同 3, 6 0 4, 5 8 0 号, 同 3, 6 0 4, 5 8 1 号等に記載のスルホニウム塩, J. V. Crivello et al. Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977), J. V. Crivello et al. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047 (1979) 等に記載のセレニウム塩, C. S. Wen et al. Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩,

【0063】米国特許第 3, 9 0 5, 8 1 5 号, 特公昭 4 6 - 4 6 0 5 号, 特開昭 4 8 - 3 6 2 8 1 号, 特開昭 5 5 - 3 2 0 7 0 号, 特開昭 6 0 - 2 3 9 7 3 6 号, 特開昭 6 1 - 1 6 9 8 3 5 号, 特開昭 6 1 - 1 6 9 8 3 7 号, 特開昭 6 2 - 5 8 2 4 1 号, 特開昭 6 2 - 2 1 2 4 0 1 号, 特開昭 6 3 - 7 0 2 4 3 号, 特開昭 6 3 - 2 9 8 3 3 9 号等に記載の有機ハロゲン化合物, K. Meier et al. J. Rad. Curing, 13 (4), 26 (1986), T. P. Gill et al. Inorg. Chem., 19, 3007 (1980), D. Astruc. Acc. Chem. Res., 19 (12), 377 (1986), 特開平 2 - 1 6 1 4 4 5 号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化物, S. Hayase et al. J. Polymer Sci., 25, 753 (1987), E. Reichmanis et al. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1 (1985), Q. Q. Zhu et al. J. Photochem., 36, 85, 39, 317 (1987), B. Amit et al. Tetrahedron Lett., (24) 2205 (1973), D. H. R. Barton et al. J. Chem. Soc., 3571 (1965), P. M. Collins et al. J. Chem. Soc., Perkin, 1695 (1975), M. Rudinstein et al. Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975), J. W. Walker et al. J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988), S. C. Busman et al. J. Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985), H. M. Houlihan et al. Macromolecules, 21, 2001 (1988), P. M. Collins et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972), S. Hayase et al. Macromolecules, 18, 1799 (1985), E. Reichmanis et al. J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6), F. M. Houlihan et al. Macromolecules, 21, 2001 (1988), 欧州特許第 0 2 9 0, 7 5 0 号, 同 0 4 6, 0 8 3 号, 同 1 5 6, 5 3 5 号, 同 2 7 1, 8 5 1 号, 同 0, 3 8 8, 3 4 3 号, 米国特許第 3, 9 0 1, 7 1 0 号, 同 4, 1 8 1, 5 3 1 号, 特開昭 6 0 - 1 9 8 5 3 8 号, 特開昭 5 3 - 1 3 3 0 2 2 号等に記載の  $\alpha$ -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤, M. TUNOOKA et al. Polymer Preprints Japan, 35 (8), G. Berner et al. J. Rad. Curing, 13 (4), W. J. Mijls et al. Coating Technol., 55 (697), 45 (1983), Akzo, H.

Adachi et al. Polymer Preprints, Japan, 37 (3), 欧州特許第 0 1 9 9, 6 7 2 号, 同 8 4 5 1 5 号, 同 1 9 9, 6 7 2 号, 同 0 4 4, 1 1 5 号, 同 0 1 0 1, 1 2 2 号, 米国特許第 4, 6 1 8, 5 6 4 号, 同 4, 3 7 1, 6 0 5 号, 同 4, 4 3 1, 7 7 4 号, 特開昭 6 4 - 1 8 1 4 3 号, 特開平 2 - 2 4 5 7 5 6 号, 特願平 3 - 1 4 0 1 0 9 号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物, 特開昭 6 1 - 1 6 6 5 4 4 号等に記載のジスルホン化合物, 特開昭 5 0 - 3 6 2 0 9 号 (米国特許第 3 9 6 9 1 1 8 号) 記載の  $\alpha$ -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハライド, 特開昭 5 5 - 6 2 4 4 4 号 (英国特許第 2 0 3 8 8 0 1 号) 記載あるいは特公平 1 - 1 1 9 3 5 号記載の  $\alpha$ -ナフトキノンジアジド化合物を挙げることができる。【0064】その他の酸発生剤としては, シクロヘキシルシトレート,  $p$ -アセトアミノベンゼンスルホン酸シクロヘキシルエステル,  $p$ -ブロモベンゼンスルホン酸シクロヘキシルエステル等のスルホン酸アルキルエステル, 本発明者らが先に出願した特願平 9 - 2 6 8 7 8 号に記載の下記構造式で表されるアルキルスルホン酸エステル等を用いることができる。

【0065】

【化 1 3】

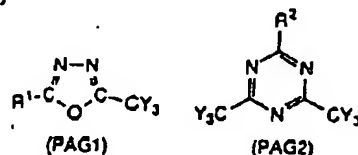


【0066】上記光, 熱または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で, 特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG 1) で表されるオキサゾール誘導体または一般式 (PAG 2) で表される  $S$ -トリアジン誘導体。

【0067】

【化 1 4】

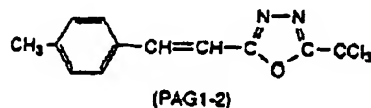
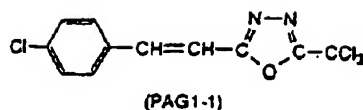


【0068】式中,  $R^1$  は置換もしくは未置換のアリール基, アルケニル基,  $R^2$  は置換もしくは未置換のアリール基, アルケニル基, アルキル基,  $-CY$  を示す。Y は塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

23

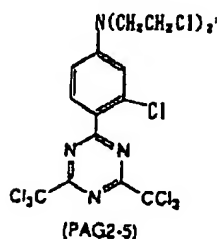
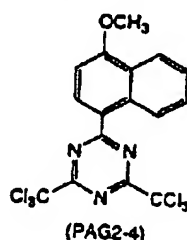
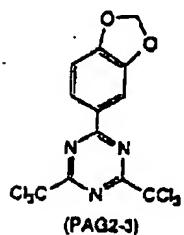
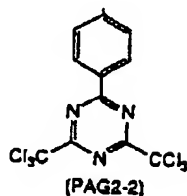
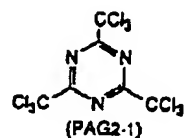
[ 0 0 6 9 ]

[ 化 1 5 ]



[ 0 0 7 0 ]

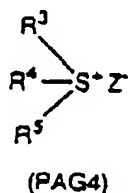
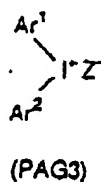
[ 化 1 6 ]



[ 0 0 7 1 ] (2) 下記的一般式 (PAG 3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG 4) で表されるスルホニウム塩、もしくはジアソニウム塩。

[ 0 0 7 2 ]

[ 化 1 7 ]



[ 0 0 7 3 ] ここで式  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

[ 0 0 7 4 ]  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましく

24

は炭素数 6 ~ 14 のアリール基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基である。

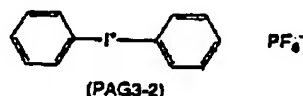
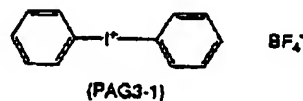
[ 0 0 7 5 ]  $Z^-$  は対アニオンを示し、例えば  $BF_4^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $SiF_6^{2-}$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$  等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の結合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

[ 0 0 7 6 ] また  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  のうちの 2 つおよび  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

[ 0 0 7 7 ] 具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

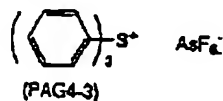
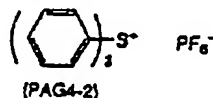
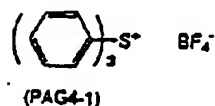
[ 0 0 7 8 ]

[ 化 1 8 ]



30 [ 0 0 7 9 ]

[ 化 1 9 ]



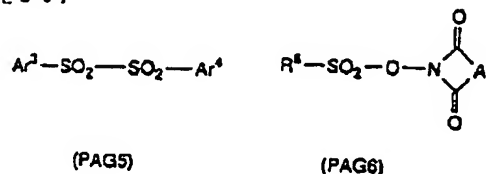
[ 0 0 8 0 ] 一般式 (PAG 3)、(PAG 4) で示される上記オニウム塩は公知であり、たとえば J. W. Knapczyk et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al., J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、B. Goethals et al., Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al., J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第 2, 807, 648 号および同 4, 247, 473 号、特開昭 53-101、

331号等に記載の方法により合成することができる。

【0081】(3) 下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0082】

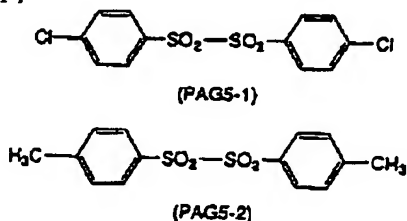
【化20】



【0083】式中 $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $\text{R}^3$ は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 $\text{A}$ は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

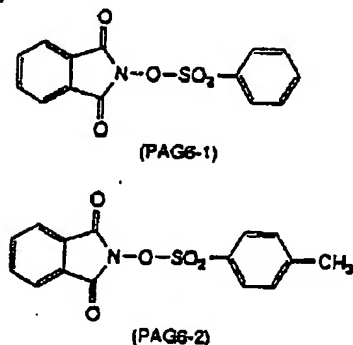
【0084】

【化21】



【0085】

【化22】



【0086】これらの酸発生剤の含有量は、放射線感応性平版印刷版の感光層全固形分に対して通常0.1~30重量%、より好ましくは1~15重量%である。1%より少ないと感度が低くなり、15%より多いと画像強度が落ちる可能性がある。

【0087】【赤外線吸収剤】本発明の放射線感応性平版印刷版を赤外線照射により画像を形成する平版印刷用版として用いる場合には、放射線感応性平版印刷版の感光層中に赤外線吸収剤を添加する。本発明において好ましく使用される赤外線吸収剤は、波長760nmから1200nmの赤外線を有効に吸収する染料または顔料である。より好ましくは、波長760nmから1200

nmに吸収極大を有する染料または顔料である。染料としては、市販の染料および文献(例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノイミン染料、メチン染料、シアニン染料、金属チオレート錯体などの染料が挙げられる。好ましい染料としては例えば特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノ染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許第434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0088】また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。

【0089】本発明において使用される顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス(C.I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮

合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレンおよびペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0090】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理をほどこして用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）および「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【0091】顔料の粒径は0.01 $\mu$ m～10 $\mu$ mの範囲にあることが好ましく、0.05 $\mu$ m～1 $\mu$ mの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 $\mu$ m～1 $\mu$ mの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 $\mu$ m未満のときは分散物の感光性組成物の塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 $\mu$ mを越えると塗布後の画像記録層の均一性の点で好ましくない。顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスペンダー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載がある。

【0092】これらの染料もしくは顔料は、輻射線感応性平版印刷版の感光層の組成物全固形分に対し0.01～50重量%、好ましくは0.1～10重量%、染料の場合特に好ましくは0.5～10重量%、顔料の場合特に好ましくは1.0～10重量%の割合で添加することができる。顔料もしくは染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生しやすい。

【0093】【その他の成分】本発明では、以上の成分が必要に応じて用いられるが、さらに必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加しても良い。例えば、酸発生剤が可視域にまで感度を持たない場合、可視光域の光に対して酸発生剤を活性にするために種々の酸発生剤の増感色素が用いられる。このような増感色素の例としてはUS5238782記載のピラン系色素、US4997745号記載のシアニン色素、およびスクアリウム系色素、US5262276記載のメロシアニン系色

素、特公平8-20732号記載のピリリウム色素、その他、ミヒラーズケトン、チオキサントン、ケトクマリン色素、9-フェニルアクリジンなどを有効なものとして用いることができる。またそのほかにもUS4987230記載のビスベンジリデンケトン色素、9,10-ジフェニルアントラセンのような多環芳香族化合物などを用いることができる。そのほかの成分としては例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）など、あるいは特開昭62-293247号公報、特開平7-335145号に記載されている染料を挙げることができる。尚、添加量は、輻射線感応性平版印刷版の感光層全固形分に対し、0.01～10重量%の割合である。

【0094】また、本発明の輻射線感応性平版印刷版の感光層中には、印刷条件に対する安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタインやN-テトラデシル-N、N-ベタイン型（例えば、商品名アモーゲンK、第一工業（株）製）等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の画像形成材料全固形物中に占める割合は、0.05～15重量%が好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。

【0095】更に本発明の輻射線感応性平版印刷版の感光層中には必要に応じて、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル



酸またはメタクリル酸のオリゴマーおよびポリマー等が用いられる。

【0096】本発明の輻射線感応性平版印刷版の感光層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1~50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量（固形分）は、一般的に0.5~5.0 g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

【0097】本発明の輻射線感応性平版印刷版の感光層中には、塗布性を良好するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、輻射線感応性平版印刷版の感光層全固形分に対し、0.01~1重量%さらに好ましくは0.05~0.5重量%である。

【0098】本発明の画像形成材料を塗布すべき平版印刷用原版に使用される支持体（基板）は、寸法的に安定な板状物であり、これ迄印刷版の支持体として使用されたものが含まれ、好適に使用することができる。かかる支持体としては、紙、プラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙、アルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、鉄、銅などのような金属の板、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酪酸酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記のような金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが含まれるが、特にアルミニウム板が好ましい。アルミニウム板には純アルミニウム板及びアルミニウム合金板が含まれる。アルミニウム合金としては種々のものが使用でき、例えば

い、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケルなどの金属とアルミニウムの合金が用いられる。これらの組成物は、いくらかの鉄およびチタン、あるいはその他無視し得る程度の量の不純物をも含むものである。

【0099】支持体は、必要に応じて表面処理、例えば、支持体の表面に、親水化処理が施される。また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、珪酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、磷酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。また、米国特許第2,714,066号明細書に記載されているように、砂目立てしたのち珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理したアルミニウム板、米国特許第3,181,461号明細書に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理を行った後にアルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬処理したものも好適に使用される。上記陽極酸化処理は、例えば、磷酸、クロム酸、硫酸、硝酸等の無機酸、若しくは蓚酸、スルファミン酸等の有機酸またはこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

【0100】また、米国特許第3,658,662号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とする為以外に、その上に設けられる感光性組成物との有害な反応を防ぐ為や、感光層との密着性を向上させる為に施されるものである。アルミニウム板を砂目立てするに先立って、必要に応じて表面の圧延油を除去すること及び清浄なアルミニウム面を表出させるためにその表面の前処理を施しても良い。前者のためには、トリクレン等の溶剤、界面活性剤等が用いられている。又後者のためには水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ・エッチング剤を用いる方法が広く行われている。

【0101】砂目立て方法としては、機械的、化学的および電気化学的方法のいずれの方法も有効である。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラスト研磨法、軽石のような研磨剤の水分散スラリーをナイロンブラシで擦りつけるブラシ研磨法などがあり、化学的方法としては、特開昭54-31187号公報に記載されているような塩酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法が適しており、電気化学的方法としては塩酸、硝酸またはこれらの組合せのような酸性電解液中で交流電解する方法が好ましい。このような粗面化方法の内、特に特開昭55-137993号公報に記載されているような機械的粗面化と電気化学的粗面化を組合せた粗面化方法は、感脂性画像の支持体への接着力が強いので好ましい。上記の如き方法による砂目立ては、アルミニウム板の表面の中心線平均粗さ（Ra）が0.3~1.0 μmとなるような範囲で施されることが好ましい。このよう

にして砂目立てされたアルミニウム板は必要に応じて水洗および化学的にエッチングされる。

【0102】エッチング処理液は、通常アルミニウムを溶解する塩基あるいは酸の水溶液より選ばれる。この場合、エッチングされた表面に、エッチング液成分から誘導されるアルミニウムと異なる被膜が形成されないものでなければならない。好ましいエッチング剤を例示すれば、塩基性物質としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二カリウム等；酸性物質としては硫酸、過硫酸、リン酸、塩酸及びその塩等であるが、アルミニウムよりイオン化傾向の低い金属例えば亜鉛、クロム、コバルト、ニッケル、銅等の塩はエッチング表面に不必要な被膜が形成されてしまうため好ましくない。これ等のエッチング剤は、使用濃度、温度の設定において、使用するアルミニウムあるいは合金の溶解速度が浸漬時間1分あたり0.3～40 g/m<sup>2</sup>になる様に行われるのが最も好ましいが、これを上回るあるいは下回るものであっても差支えない。

【0103】エッチングは上記エッチング液にアルミニウム板を浸漬したり、該アルミニウム板にエッチング液を塗布すること等により行われ、エッチング量が0.5～10 g/m<sup>2</sup>の範囲となるように処理されることが好ましい。上記エッチング剤としては、そのエッチング速度が早いという特長から塩基の水溶液を使用することが望ましい。この場合、スマットが生成するので、通常デスマット処理される。デスマット処理に使用される酸は、硝酸、硫酸、りん酸、クロム酸、ふっ酸、ほうふっ化水素酸等が用いられる。エッチング処理されたアルミニウム板は、必要により水洗及び陽極酸化される。陽極酸化は、この分野で従来より行われている方法で行うことができる。具体的には、硫酸、りん酸、クロム酸、蔞酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはそれらの二種類以上を組み合わせた水溶液又は非水溶液中でアルミニウムに直流または交流の電流を流すと、アルミニウム支持体表面に陽極酸化被膜を形成させることができる。

【0104】陽極酸化の処理条件は使用される電解液によって種々変化するので一概には言えないが、一般的には電解液の濃度が1～80重量%、液温5～70℃、電流密度0.5～60アンペア/dm<sup>2</sup>、電圧1～100V、電解時間30秒～50分の範囲が適当である。これらの陽極酸化処理の内でも、とくに英国特許第1,412,768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法および米国特許第3,511,661号明細書に記載されている蔞酸を電解液として陽極酸化する方法が好ましい。上記のように粗面化され、さらに陽極酸化されたアルミニウム板は、必要に応じて親水化処理しても良く、その好ましい例としては米国特許第2,714,066号及び同第3,181,461号に

開示されているようなアルカリ金属シリケート、例えば珪酸ナトリウム水溶液または特公昭36-22063号公報に開示されている弗化ジルコニウム酸カリウムおよび米国特許第4,153,461号明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法がある。

【0105】有機下塗層；本発明の輻射線感応性平版印刷版は、感光層を塗設する前に有機下塗層を設けることが非画像部の感光層残りを減らす上で好ましい。かかる有機下塗層に用いられる有機化合物としては例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩などから選ばれ、これらを単独で用いるほか、二種以上混合して用いてもよい。

【0106】その他ポリ(p-ビニル安息香酸)などの構造単位を有する高分子化合物を用いることができる。

【0107】この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記有機化合物を吸着させ、しかる後、水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、バーコート塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布などいずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、浸漬温度は20～90℃、好ましくは25～50℃であり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。

【0108】これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpHを調節し、pH1～12の範囲で使用することもできる。また、感光性平版印刷用原版の調子再現性改良のために黄色染料を添加

することもできる。有機下塗層の乾燥後の被覆量は、 $2 \sim 200 \text{ mg/m}^2$  が適当であり、好ましくは  $5 \sim 100 \text{ mg/m}^2$  である。上記の被覆量が  $2 \text{ mg/m}^2$  より少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、 $200 \text{ mg/m}^2$  より大きくても同様である。

【0109】バックコート：支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては特開平 5 - 4 5 8 8 5 号公報記載の有機高分子化合物および特開平 6 - 3 5 1 7 4 号公報記載の有機または無機金属化合物を加水分解および重合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。これらの被覆層のうち、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、などの珪素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから得られる金属酸化物の被覆層が親水性に優れており特に好ましい。

【0110】以上のようにして、本発明の輻射線感応性平版印刷版を作製することができる。この輻射線感応性平版印刷版は、例えば、熱記録ヘッド等により直接画像様に感熱記録を施されたり、あるいは、波長  $760 \text{ nm} \sim 1200 \text{ nm}$  の赤外線を放射する固体レーザーまたは半導体レーザーにより画像露光される。本発明においては、感熱記録後またはレーザー照射後に水現像し、さらに必要であればガム引きを行ったのち、印刷機に版を装着し印刷を行う、あるいは、感熱記録後またはレーザー照射後ただちに印刷機に版を装着し印刷を行っても良いが、ともに感熱記録後またはレーザー照射後に加熱処理を行うことが好ましい。加熱処理の条件は、 $80^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  の範囲内で  $10 \text{ 秒} \sim 5 \text{ 分間}$  行うことが好ましい。この加熱処理により、感熱記録時またはレーザー照射

- ・前記 (1-1) または (1-2) の化合物
- ・赤外線吸収剤 IR 125 (和光純薬製)
- ・メチルエチルケトン
- ・γ-ブチロラクトン

さらに、比較例として、テトラエトキシシランと塩酸を添加しなかったこと以外は実施例 1 および 2 用の塗布液 A-1 および A-2 と同様にして比較例 1 および 2 用の塗布液 B-1 および B-2 を得た。

【0114】【平版印刷用原版の作製】次に得られた画像形成材料の塗布液 A-1、A-2、B-1 および B-2 を上記支持体上に塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で 3 分間乾燥して平版印刷用原版 [A-1]、[A-2]、[B-1] および [B-2] を得た。乾燥後の塗膜の被覆重量は各々  $1.0 \text{ g/m}^2$  であった。なお、各平版印刷用原版の露光前後の空中水滴接触角の値を下記表 1 に示す。この空中水滴接触角は、協和界面化学 (株) 製 CONTACT ANGLE METER CA-2 を用いて測定した。

時、記録に必要な熱またはレーザーエネルギーを減少させることができる。

【0111】この様な処理によって得られた平版印刷版は水現像されるかあるいはそのままオフセット印刷機等にかけて、多数枚の印刷に用いられる。

【0112】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例 1 および 2、比較例 1 および 2

【支持体の作製】厚さ  $0.30 \text{ mm}$  のアルミニウム板 (材質 1050) をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと  $400 \text{ メッシュ}$  のバミストーン水懸濁液を用いその表面を砂目立てし、よく水で洗浄した。この板を  $45^\circ\text{C}$  の  $25\%$  水酸化ナトリウム水溶液に 9 秒間浸漬してエッチングを行い水洗後、更に  $2\% \text{ HNO}_3$  に 20 秒間浸漬して水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約  $3 \text{ g/m}^2$  であった。次にこの板を  $7\% \text{ H}_2\text{SO}_4$  を電解液として電流密度  $15 \text{ A/dm}^2$  で  $2.4 \text{ g/m}^2$  の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗乾燥した。

【0113】【画像形成材料の塗布液の調製】テトラエトキシシラン  $4 \text{ g}$  とメチルエチルケトン  $10 \text{ g}$  を反応容器に入れた後、 $1.4 \text{ g}$  の  $0.05 \text{ N}$  塩酸を添加し 30 分間激しく攪拌し、部分加水分解重合させて均一溶液の無機成分を得た。この溶液に下記成分を加え溶解し、実施例 1 および 2 用の塗布液 A-1 および A-2 を得た。このとき、塗布液 A-1 では前記 (1-1) の化合物を、塗布液 A-2 では前記 (1-2) の化合物をそれぞれ用いて調製した。

3	g
0.15	g
9	g
6	g

【0115】【印刷試験】得られた平版印刷用原版 [A-1]、[A-2]、[B-1] および [B-2] を、波長  $1064 \text{ nm}$  の赤外線を発する YAG レーザーで像露光した。露光後の平版印刷用原版 [A-1]、[A-2]、[B-1] および [B-2] をそのままハイデル SOR-M で印刷した。この際、印刷物の非画像部に汚れが発生しているかどうかを観察した。いずれも初期においては非画像部に汚れのない良好な印刷物が得られた。また、多数枚の印刷を行い、非画像部に汚れが発生することなく印刷することができた印刷物の枚数を確認し、これを耐刷枚数とした。得られた結果を下記表 1 に示す。

【0116】

【表 1】

表1

実施例・比較例番号	平版印刷用 原版の種類	化合物Bの種類	加水分解重合性 化合物の種類	印刷初期における 非画像部汚れ	耐刷枚数	空中水滴接触角	
						未露光部	露光部
実施例1	[A-1]	(1-1)	テトラエトキシシラン	問題なし	35000枚	80°	5°
実施例2	[A-2]	(1-2)	テトラエトキシシラン	問題なし	45000枚	90°	10°
比較例1	[B-1]	(1-1)	-	問題なし	12000枚	85°	3°
比較例2	[B-2]	(1-2)	-	問題なし	8000枚	92°	10°

[0117]

## 実施例3～8、比較例3および4

・前記(1-3)～(1-8)の各化合物	3	g
・テトラエトキシシラン	1	g
・メチルエチルケトン	9	g

上記組成からなる溶液中に、水/85%リン酸(1/1 せた。次にこの溶液に  
重量比混合液)0.3gを添加し、室温で1時間反応さ

・赤外線吸収剤IR125(和光純薬製)	0.15	g
・メチルエチルケトン	9	g
・γ-ブチロラクトン	6	g

を添加し、攪拌混合して、均一な実施例3～8用の塗布液A-3～A-8を得た。このとき、塗布液A-3では前記(1-3)の化合物を、同様に塗布液A-4～A-8では前記(1-4)～(1-8)の化合物をそれぞれ用いて調製した。さらに、比較例として、テトラエトキシシランを添加しなかったこと以外は実施例3および4用の塗布液A-3およびA-4と同様にして比較例3および4用の塗布液B-3およびB-4を得た。

30

[B-3]および[B-4]を得た。乾燥後の塗膜の被覆重量は各々1.4g/m<sup>2</sup>であった。なお、各平版印刷用原版の露光前後の空中水滴接触角の値を下記表2に示す。この空中水滴接触角の測定装置は、実施例1と同様である。得られた平版印刷用原版[A-3]～[A-8]、[B-3]および[B-4]について、実施例1と同様の方法で印刷試験を行った。得られた結果を下記表2に示す。

[0118]得られた各塗布液を、実施例1で得られた支持体と同じ支持体に、実施例1と同様の方法でそれぞれ塗布して、平版印刷用原版[A-3]～[A-8]、

[0119]

[表2]

表 2

実施例・比較例番号	平版印刷用 原版の種類	化合物Aの種類	加水分解重合性 化合物の種類	印刷初期における 非画像部汚れ	耐刷枚数	空中水滴接触角	
						未露光部	露光部
実施例 3	[A-3]	(1-3)	ポリメチルシラン	問題なし	56000枚	110°	15°
実施例 4	[A-4]	(1-4)	ポリメチルシラン	問題なし	67000枚	99°	10°
実施例 5	[A-5]	(1-5)	ポリメチルシラン	問題なし	81000枚	83°	7°
実施例 6	[A-6]	(1-6)	ポリメチルシラン	問題なし	55000枚	85°	8°
実施例 7	[A-7]	(1-7)	ポリメチルシラン	問題なし	50000枚	90°	12°
実施例 8	[A-8]	(1-8)	ポリメチルシラン	問題なし	81000枚	110°	10°
比較例 3	[B-3]	(1-3)	-	問題なし	21000枚	101°	11°
比較例 4	[B-4]	(1-4)	-	問題なし	15000枚	95°	9°

【0120】

20

## 実施例 9～10

- ・前記(1-9)または(1-10)の化合物 3 g
- ・テトラメトキシシラン 1 g
- ・メチルエチルケトン 9 g

上記組成からなる溶液中に、水/85%リン酸(1/1 重畳比混合液)0.3gを添加し、室温で1時間反応させた。次にこの溶液に

- ・酸発生剤: 4-[4-(N,N-ジ(クロロエチル))-2-クロロフェニル]-2,6-ビストリクロロメチル-S-トリアジン(PAG2-5) 0.15g
- ・メチルエチルケトン 9 g
- ・γ-ブチロラクトン 6 g

を添加し、攪拌混合して、均一な実施例9および10用の塗布液A-9～A-10を得た。このとき、塗布液A-9では前記(1-9)の化合物を、同様に塗布液A-10では前記(1-10)の化合物をそれぞれ用いて調製した。なお、上記酸発生剤PAG2-5は以下の方法により合成した。

【0121】〔酸発生剤PAG2-5の合成法〕N,N-bis(2-chloroethyl)-3-chloro-4-cyanoaniline 55.52g (0.2mol)、トリクロロアセトニトリル 173.28g (1.2mol)、アニソール 21.63g (0.2mol) およびジプロモメタン 100ml を三口フラスコに入れ、攪拌しながら三臭化アルミニウム 13.34g (0.05mol) を添加した。次に内温を 43～46℃ に保ち、塩酸ガスを注入した。同温度に保ちながら塩酸ガスの注入を 4 時間続けた後、トリクロロアセトニトリル 173.28g (1.2mol) および三臭化アルミニウム 13.34g (0.05mol) を添加し、塩酸ガスの注入を 8 時間続けた。その後、塩酸

ガスの注入をやめ、内温 43～46℃ で 9 時間攪拌後、攪拌をやめ 24 時間放置した。放置後、減圧にて溶媒を留去し、反応物を酢酸エチル 2 リットルを用いて抽出した。抽出液を 1 リットルの水で 3 回水洗いをした後、減圧にて濃縮した。次に該濃縮液にエタノール 1000ml、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 500ml を加え、4 時間攪拌した。生じた結晶を濾取し、水 250ml、エタノール 500ml を用いてかけ洗いを行った後、乾燥した(収量 71g、収率 63%)。

【0122】得られた塗布液 A-9 および A-10 を、実施例 1 で得られた支持体と同じ支持体に、実施例 1 と同様の方法でそれぞれ塗布して、平版印刷用原版 [A-9] および [A-10] を得た。乾燥後の塗膜の被覆重量は各々 1.0g/m<sup>2</sup> であった。なお、各平版印刷用原版の露光前後の空中水滴接触角の値を下記表 3 に示す。この空中水滴接触角の測定装置は、実施例 1 と同様である。得られた平版印刷用原版 [A-9] および [A-10] を、メタルハライドランプを光源とする PS 版の露光機を用いて像様に紫外線露光した。露光後の平版

印刷用原版〔A-9〕および〔A-10〕を100℃3分間加熱処理した後、実施例1と同様の方法で多数枚の印刷および評価を行った。得られた結果を下記表3に示す。

実施例・比較例番号	平版印刷用 原版の種類	化合物Aの種類	加水分解重合性 化合物の種類	印刷初期における 非画像部汚れ	耐刷枚数	空中水滴接触角	
						未露光部	露光部
実施例9	〔A-9〕	〔1-9〕	ポリメチルシラン	問題なし	57000枚	79°	17°
実施例10	〔A-10〕	〔1-10〕	ポリメチルシラン	問題なし	61000枚	80°	19°

〔0124〕

〔発明の効果〕以上の如く、本発明によれば、水現像可能な、あるいは画像書き込み後、湿式現像処理やこすり等の特別な処理を必要としない、輻射線感受性平版印刷版を提供することができる。特に、本発明によれば、赤

外線を放射する固体レーザまたは半導体レーザ等を用いて記録することにより、デジタルデータから直接製版可能である輻射線感受性平版印刷版を提供することができる。また、本発明によれば、耐刷性に優れたポジ型の輻射線感受性平版印刷版を提供することができる。